

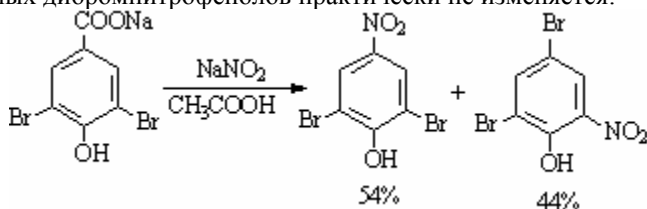
ПЕРЕГРУППИРОВКИ ПРИ НИТРОЗОДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИИ ИЗОМЕРНЫХ ДИБРОМГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Фадин М.В., Шишкин В.Н.

Мордовский государственный университет

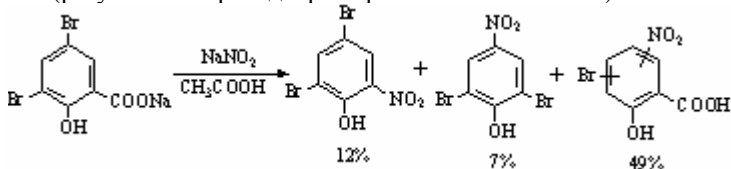
Реакции электрофильного *ипсо*-замещения в полизамещенных ароматических соединениях, активированных гидроксигруппой, мало изучены. Эти реакции часто наблюдаются при бромировании, нитровании или нитрозировании замещенных фенолов, уходящими группами в этих случаях являются Alk, Br, I, COOH, SO₃H. Тем не менее, механизмы этих реакций и количественные характеристики реакционной способности ароматических соединений еще во много не ясны. Особый интерес представляют реакции нитрозодекарбоксилирования, поскольку образующиеся нитрозопроизводные в реакционных условиях окисляются до нитросоединений, и эти процессы могут явиться удобными препаративными методами синтеза труднодоступных высокозамещенных полибромнитрофенолов.

В связи с этим мы изучили особенности взаимодействия изомерных дибромгидроксibenзойных кислот с NaNO₂ в ледяной CH₃COOH при 20°C. Определение состава полученных продуктов проводилось методами ТСХ, ИК-спектроскопии и препаративного разделения с использованием в качестве стандартов соединений заведомого строения. Найдено, что в этих условиях 3,5-дибром-2-гидроксibenзойная кислота не подвергается превращению (вероятно в связи с повышенной стабильностью вследствие образования достаточно прочной внутримолекулярной водородной связи), в то время как 3,5-дибром-4-гидроксibenзойная кислота дает смесь 2,6-дибром-4-нитрофенола и продукта перегруппировки – 4,6-дибром-2-нитрофенола в соотношении 1,34:1. При использовании более активных натриевых солей дибромгидроксibenзойных кислот реакция нитрозодекарбоксилирования резко ускоряется, при этом в случае 3,5-дибром-4-гидроксibenзойной кислоты соотношение образующихся изомерных дибромнитрофенолов практически не изменяется:



Натриевая соль 3,5-дибром-2-гидроксibenзойной кислоты в условиях реакции также подвергается превращению, причем наряду с 4,6-дибром-

2-нитрофенолом и продуктом перегруппировки – 2,6-дибром-4-нитрофенолом, образуются изомерные нитробромгидроксibenзойные кислоты (результат нитроздебромирования – окисления):



Полученные результаты объяснены перегруппировками (за счет внутримолекулярных 1,2-сдвигов атома брома) промежуточно образующихся катионных *ipso*-нитрозо-комплексов и их устойчивостью (энтальпии образования σ -комплексов рассчитаны полумэмпирическим методом PM3 с помощью пакета программ HyperChem 7.0).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОЛЕЙ N-АЛКИЛИЗОХИНОЛИНИЯ

Кондратьева Е.С., Ульянова Е.А., Ким Д.Г.

Челябинский государственный университет

Химия гетероциклических соединений является перспективным и интенсивно развивающимся направлением современной органической химии. В последнее время широко исследуются химические свойства различных производных изохинолина. Изохинолиновое кольцо лежит в основе многих алкалоидов, которые находят широкое применение в медицине, так как обладают противомикробной, спазмолитической, противовоспалительной активностью.

Нами взаимодействием изохинолина с различными галогенпроизводными в ацетоне и без растворителя синтезированы галогениды 2-аллил-, 2-бензил-, 2-(2-бромэтил)-, 2-металлил-, 2-карбоксиметил-, 2-этоксикарбонилметил-, 2-(4-бромфенил)- и 2-(2-циклогексенил)изохинолиния (1a-h). На примере бромида 2-аллилизохинолиния (1a) изучено окисление гексацианоферратом (III) калия в щелочной среде. Основным продуктом является 2-аллил-1-изохинолон (2), выход 67%. Методом хромато-масс-спектрометрии в реакционной смеси обнаружен бис(2-аллил-1Н-1-изохинолил)оксид (3). Время удерживания 15,28 мин. Пик молекулярного иона является максимальным.

Нами изучено взаимодействие 2-аллил-1-изохинолона с бромом в уксусной кислоте и в четырёххлористом углероде. Установлено, что бромирование в уксусной кислоте избытком брома протекает как по винильной группе, так и по кольцу с образованием смеси продуктов: бро-